

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-206460

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 61/08				
61/02	5 1 0			
61/18				
61/58				
69/02				

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-314245	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月1日	(72) 発明者	南口 尚士 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平6-299856	(72) 発明者	竹内 弘 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社東京事業場内
(32) 優先日	平6(1994)12月2日	(72) 発明者	房岡 良成 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

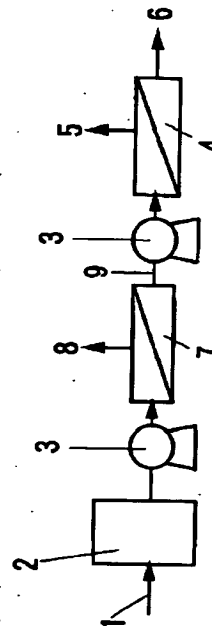
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆浸透膜分離装置および高濃度溶液の分離方法

## (57) 【要約】

【目的】 高濃度溶液、特に海水から高い収率、少ないエネルギーで、より安価に、かつホウ素濃度を十分除去した低濃度溶液を安定に得ること。

【構成】 3.5%の食塩水、56kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の性能を有する膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAと、1500ppmの食塩水、15kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の透過流束が0.8m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上性能を有する膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置することを特徴とする逆浸透膜分離装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3.5%の食塩水、56kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の性能を有する膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAと、1500ppmの食塩水、15kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の透過流束が0.8m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上以上の性能を有する膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置することを特徴とする逆浸透膜分離装置。

【請求項 2】 膜aの操作圧力が50atm以上であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 3】 膜aの操作圧力が80atm以上であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 4】 膜aが、3.5%の食塩水、56kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 5】 膜aが、3.5%の食塩水、56kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の排除率が95%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 6】 膜bが、1500ppmの食塩水、15kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の塩排除率が90%以上で、かつ1000ppmの硫酸マグネシウム水溶液、15kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 7】 膜bが、500ppmの食塩水、5kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の透過流束が0.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 8】 膜bが、500ppmの食塩水、5kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の排除率が80%以下で、かつ1000ppmの硫酸マグネシウム水溶液、5kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項7記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 9】 逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 10】 逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAに供給することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 11】 逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 12】 逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、逆浸透膜

モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に混合することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 13】 逆浸透膜モジュールユニットAを多段に配置し、かつ前段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を次段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給することを特徴とする請求項9から12に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 14】 請求項13において、逆浸透膜モジュールユニットAの1段目の操作圧力が50atm以上、2段目の操作圧力が80atm以上であることを特徴とする逆浸透膜分離装置。

【請求項 15】 逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置し、かつ前段の逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を次段の逆浸透膜モジュールユニットBに供給することを特徴とする請求項9および10に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 16】 逆浸透膜モジュールユニットBの供給水のpHを9以上に調整するための装置を設けたことを特徴とする請求項9に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 17】 逆浸透膜モジュールユニットBの透過水のpHを9以上に調整するための装置を設けたことを特徴とする請求項10および15に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 18】 スケール防止剤を添加する装置を設けたことを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 19】 1段目の供給水を逆洗可能な限外濾過膜で処理する装置を設けたことを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項 20】 請求項1記載の装置を用いることを特徴とするの高濃度溶液の分離方法。

【請求項 21】 逆浸透膜モジュールユニットAの供給水量に対する透過水量の割合が40%を超える値であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【請求項 22】 逆浸透膜モジュールユニットAの供給水量に対する透過水量の割合が50%を超える値であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【請求項 23】 高濃度溶液が溶質濃度0.5%以上の溶液であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【請求項 24】 高濃度溶液が海水であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高濃度溶液を逆浸透分離するための新規な逆浸透膜分離装置及び高濃度溶液の逆浸透分離方法に関するものである。本発明の装置および方法は、かん水の脱塩、海水の淡水化、また排水の処

理、有用物の回収などに用いることができる。特に本発明は、炭酸カルシウムや硫酸カルシウム、シリカなどのスケール成分を多く含有する高濃度溶液、さらにはホウ素を多く含有する高濃度溶液から低濃度溶液を得る場合や高濃度溶液をさらに高い濃度に濃縮する場合に有効である。

#### 【0002】

【従来の技術】混合物の分離に関して、溶媒（例えば水）に溶解した物質（例えば塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギーおよび省資源のためのプロセスとして膜分離法が利用されてきている。膜分離法のなかには、精密濾過（MF；Microfiltration）法、限外濾過（UF；Ultrafiltration）法、逆浸透（RO；Reverse Osmosis）法がある。さらに近年になって逆浸透と限外濾過の中間に位置する膜分離（ルースROあるいはNF；Nanofiltration）という概念の膜分離法も現われ使用されるようになってきた。例えば逆浸透法は海水または低濃度の塩水（カン水）を脱塩して工業用、農業用または家庭用の水を提供することに利用されている。逆浸透法によれば、塩分を含んだ水を浸透圧以上の圧力をもって逆浸透膜を透過させることで、脱塩された水を製造することができる。この技術は例えば海水、カン水、有害物を含んだ水から飲料水を得ることも可能であるし、また、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などにも用いられてきた。特に逆浸透膜による海水淡水化は、蒸発のような相変化がないという特徴を有しており、エネルギー的に有利である上に運転管理が容易であり、広く普及を始めている。

【0003】逆浸透膜で溶液を分離する場合は、膜の両面に接する各溶液の溶質濃度によって定まる溶液自身の持つ化学ポテンシャル（これを浸透圧で表わすことができる）の差以上の圧力で溶液を逆浸透膜面に供給する必要があり、たとえば海水を逆浸透膜モジュールで分離して真水を得る場合は、最低30atm程度以上、実用性を考慮すると少なくとも50から60atm程度以上の圧力が必要となり、供給液は加圧ポンプでこれ以上の圧力に加圧されないと十分な逆浸透分離性能は発現されない。

【0004】逆浸透膜による海水淡水化の場合を例にとると、通常の海水淡水化技術では海水から真水を回収する割合（収率）は高々40%であり、海水供給量に対して40%相当量の真水が膜を透過して得られる結果、逆浸透膜モジュールの中で海水濃度が3.5%から6%程度にまで濃縮されることになる。このように海水から収率40%の真水を得るという逆浸透分離操作を行うためには、濃縮水の濃度に対応する浸透圧（海水濃縮水濃度6%に対しては約45atm）以上の圧力が必要である。真水の水質がいわゆる飲料水レベルに対応でき、か

つ十分な水量を得るためには、実際には、濃縮水濃度に対応する浸透圧よりも約20atm（この圧力を有効圧力と呼ぶ）程度高めの圧力を逆浸透膜に加えることが必要であり、海水淡水化用逆浸透膜モジュールは60から65atm程度の圧力をかけて収率40%という条件で運転されるのがふつうであった。

【0005】海水供給量に対する真水の収率は、直接コストに寄与するものであり、収率は高いほど好ましいが、実際に収率を上げることについては運転操作面で限度があった。すなわち、収率を上げると濃縮水中の海水成分の濃度が高くなり、ある収率以上では炭酸カルシウムや硫酸カルシウムなどの塩、いわゆるスケール成分の濃度が溶解度以上になって逆浸透膜の膜面に析出して膜の目詰りを生じさせる問題があるからである。

【0006】現在の（最高収率として広く認識されている）収率40%程度においては、供給水のpHを7以下に保つならば、これらのスケール成分の析出の心配は小さく特に対応は不要であるが、それ以上の収率、あるいはpHがアルカリ側で逆浸透膜の運転操作を行おうとすると、これらのスケール成分の析出防止のために、塩の溶解性を高めるスケール防止剤を添加することが必要となる。代表的なスケール防止剤としては、エチレンジアミン四酢酸やヘキサメタリン酸ナトリウムなどが挙げられる。エチレンジアミン四酢酸は2個の窒素原子と4個の酸素原子が二価の陽イオンと安定なキレート錯体を形成してスケールの発生を防ぐものである。一方、ヘキサメタリン酸ナトリウムの効果は限界処理効果と呼ばれ、これはヘキサメタリン酸ナトリウム中の酸素-リン-酸素結合がスケール結晶格子と幾何学的に一致するため、スケール表面に吸着して核発生面を不活性化させることで、スケールの成長を抑制するとされている。

【0007】しかしながら、スケール防止剤を添加したとしても上記のスケール成分の析出を抑制できるのはpH7以下の場合、濃縮水濃度で10から11%程度であり、またこれは供給水のpHが7より大きくなるにつれ低下していく。このため、海水濃度3.5%、pH7以下の海水を海水淡水化する場合では、物質収支的に収率は65から68%程度が限度であり、また原海水の変動異種成分の影響などを考慮すると、逆浸透膜海水淡水化プラントを安定に運転できうる可能性のある実際の収率限度は60%程度であると認識される。通常の逆浸透膜を用いて実用的に海水淡水化を行う場合は、前述のように、濃縮水濃度によって決まる濃縮水浸透圧よりも20atm程度高い圧力を逆浸透膜モジュールに付与する必要がある。海水濃度3.5%の場合の、収率60%に相当する濃縮水濃度は8.8%であり、この浸透圧は約70atmとなる。その結果、逆浸透膜には90atm程度の圧力を付与する必要がある。

【0008】一方、逆浸透法の中でもカン水淡水化や超純水製造の分野では、近年低圧化が進み、20atm以

下の圧力で運転される低圧逆浸透膜が上市され、使用されている。これら低圧逆浸透膜としては架橋全芳香族ポリアミドを分離機能層とする複合逆浸透膜が主流であり、有効圧力が数atm～10数atmで高造水量、高塩排除率を実現している。さらに最近では、逆浸透膜と限外濾過膜の中間に位置するルースRO膜が現われ、使用されるようになってきた。ルースRO膜は分子量数百～数千程度以上の中～高分子量の分子や、カルシウム、マグネシウムなどの二価イオン、重金属イオンなどの多価イオンの排除率が高いが、一価のイオンや低分子量物質は透過する性質をもった膜であり、二価イオンを多く含む硬水の軟水化などに使用されている。また、このルースRO膜は膜の透過速度が大きく、0.1%程度の低濃度の水溶液では10atm以下の超低圧で分離を行なうことができるのも特徴であり、軟水化以外にも応用展開が考案されてきている。特開平4-150923号公報にはルースRO膜を用いて高濃度原液をさらに濃度の高い溶液と中濃度の溶液に分離する方法が示されている。しかしながら、ルースRO膜はその分離特性のゆえに高濃度溶液から1段で真水を得ることは困難である。そのためルースRO膜の使用法として、他の分離方法と組合せたり、多段で膜分離を行なう方法が提案されている。例えば、特開昭61-200810号公報、同61-200813号公報にはルースRO膜を2段にした分離装置が開示されている。特開平3-278818号公報には1%以下の希薄有機物水溶液を濃縮するために、有機物の排除率が20-70%である低排除率膜を多段にして用いる方法が開示されている。また、特開昭53-58974号公報には後段に前段よりも排除性能の低い逆浸透膜モジュールを多段に配置した濃縮方法が開示されている。特開昭54-124875号公報にも1段目に高排除率の逆浸透膜を用いて濃縮を行ない、2段目にルースRO膜を用いて更に濃縮液を濃縮する方法、特開平3-21326号公報にも逆浸透膜モジュールユニットを直列に配置し、上流側に排除性能の高い逆浸透膜を、下流側にルースRO膜を配置する装置が開示されている。これらルースRO膜モジュールを多段にする分離方法は、低い圧力で運転が可能であり比較的低圧で高濃度濃縮液が得られるという利点があるが、透過液として真水を得るような使用方法で、透過水の水質を向上するためには非常にたくさんの段数が必要となって効率が上がりにくいなどの問題がある。

【0009】ルースRO膜を組合せて真水を得る方法としては、特開昭62-91287号公報に供給液をまず1価イオンよりも2価イオンの排除率の高い膜で処理し、得られた透過液のpHを調整した後さらに通常の逆浸透膜で処理する純水の製造装置が開示されている。

【0010】また、特開昭62-102887号公報にはルースRO膜を用いて海水を分離すると透過水側にスケール成分の濃度の低い溶液が得られることが開示され

ている。

【0011】一方、最近の逆浸透膜海水淡水化プラントにおいては、高回収率運転を指向する以外にも技術的課題としてホウ素の除去が注目されるようになってきている。ホウ素は海水中ではホウ酸として存在し、およそ4～5ppm含まれている。ホウ酸は解離定数がpKaで9であり、海水中ではほとんど非解離状態である。現在上市されている海水淡水化用逆浸透膜は従来の海水淡水化条件ではいずれもホウ酸の排除率を十分満足するものがなく、そのため水道水質監視項目で定められているホウ素濃度の指針値(0.2mg/L)以下にすることが困難であった。

【0012】ホウ素の除去方法としては、逆浸透法以外にも強塩基性陰イオン交換樹脂による吸着除去やスチレンジビニルベンゼン共重合体にN-メチルグルカミンを結合させた樹脂により吸着除去する方法が知られている。前者の場合、ホウ酸以外に多量の塩分が存在すると、イオン交換樹脂のホウ素吸着量は著しく減少するので、大量の海水をイオン交換樹脂で処理することは経済的に不可能である。一方、後者の方法では、樹脂に結合したグルカミン中の水酸基2個とホウ素とがキレートを形成して吸着するため、非常に選択性の高い分離ができるという特徴を有し、高濃度のホウ素を含有する廃水からのホウ素の回収などに使用されている。しかしながら、グルカミンを結合した樹脂を用いて海水中のホウ素を除去する場合には、樹脂の再生費用を含めた処理費用が高くなるために、海水淡水化に本方法を適用するには経済性の点から問題がある。

【0013】一方、現在上市されている逆浸透膜として代表的な、架橋全芳香族ポリアミドを分離機能層に持つ複合逆浸透膜は、分離機能層に未反応のカルボキシル基およびアミノ基を末端基として有するので、中性物質よりもイオン性物質をよく排除するという特性を有している。従って、逆浸透膜への供給液を、ホウ酸が解離してイオン化するpH9以上に調製して逆浸透分離を行なえば、pHがホウ酸がまだ解離していない中性領域で分離を行なうよりもホウ素の排除率を大きく向上させることが期待できる。

【0014】しかしながら、海水のようにスケール成分を多く含む高濃度溶液を、pH9以上のアルカリ性領域で逆浸透分離を行なう場合には、前述したようなスケールの生成や水酸化マグネシウムなどの二価陽イオンの水酸化物の析出による膜の目詰りが起こり、造水量を低下させるなどの問題が生じる。従って、本方法でホウ素の除去を行なう場合も、前述したように高回収率での運転を行なう場合と同様、スケールの生成防止が重要な課題となる。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】逆浸透膜海水淡水化プラントを従来の最高回収率レベルの約40%で運転する場

合は、単にモジュールを複数本並列に配列させて圧力 65 atm (供給水温度 20℃ の場合)、供給水 pH 7 以下の条件で運転し、透過水の全量に対して供給海水量を 2.5 倍に設定することで、上記のファウリングおよび濃度分極の防止条件を十分に満足させ、安定な運転が行われてきた。また、特にモジュール内部の各エレメントの透過水のバランスや濃縮水のスケール成分析出などを考慮することなどは必要なかった。

【0016】逆浸透膜海水淡水化プラントの更なるコスト低減をめざしていく場合は、収率をさらに高めた高回収率運転が課題であり、前述のように通常の方法で海水の淡水化を行なうと、海水濃度 3.5% の海水淡水化収率としては収率を 60% 程度まで高めることが望ましく、適量のスケール防止剤の添加を前提として、通常 RO 膜の運転圧力としては、濃縮水の浸透圧よりも約 20 atm 高い 90 atm の圧力で運転することが必要となる。

【0017】しかしながら、従来の 1 種類の膜を用いた分離では 60% の回収率で運転を行なうには供給液に 90 atm という圧力を一度にかけの必要があり、そのため膜面のファウリングが大きくなりすぎる、さらにファウリング物質によっては重金属など膜を劣化させるなどの問題が生じ、また、濃縮液側でのスケールの発生が大きいことも問題となる。

【0018】また、逆浸透膜のホウ素排除率を向上させる目的で、供給水を pH 9 以上のアルカリ性にして逆浸透分離する場合も同様、スケールの発生や水酸化物の析出が起こり大きな問題となる。

【0019】ルース RO 膜を組合せることによってこれまでいくつか濃縮手法、海水中のスケール成分の除去などの手法が考案されているが、高回収率で海水などの高濃度溶液から真水を得る具体的な方法についてはいまだ解決されていないのが実情である。

【0020】本発明は、逆浸透法により高濃度溶液中のスケール成分の膜面への生成を防止して、高回収率で低濃度溶液をより安定に、より少ないエネルギーで、より安価に高効率に得ることができる装置および分離方法を提供するものであり、特に、海水から 40% 以上という高い収率で、少ないエネルギーで真水を効率的に、かつ安定的に得るとともに、従来の逆浸透法では除去が不十分であったホウ素の除去を、スケール生成という問題を起こさずに向上させるための装置および分離方法を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は次の構成を有する。

【0022】「3.5% の食塩水、56 kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH 6.5 で測定した時の塩排除率が 90% 以上の性能を有する膜 a を用いた逆浸透膜モジュールユニット A と、1500 ppm の食塩水、15 kgf

／cm<sup>2</sup>、25℃、pH 6.5 で測定した時の透過流束が 0.8 m<sup>3</sup>／m<sup>2</sup>・日以上性能を有する膜 b を用いた逆浸透膜モジュールユニット B を多段に配置することを特徴とする逆浸透膜分離装置。」

本発明において、透過流束とは、蒸留水、あるいは純水に食塩を 1500 ppm 溶解した食塩水を 15 kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH 6.5、回収率 15% 以下の条件で逆浸透分離したときの単位膜面積あたり、単位時間あたりの膜透過水量、あるいは蒸留水または純水に食塩を 3.5% 溶解した溶液を用いて、56 kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH 6.5、回収率 15% 以下の条件で逆浸透分離したときの単位膜面積あたり、単位時間あたりの膜透過水量である。

【0023】また、ここで排除率とは次式で計算される値である。

【0024】排除率 (%) = (供給液の濃度 - 透過液の濃度) / 供給液の濃度 × 100

供給液の濃度および透過液の濃度は溶液の電気伝導度の測定など求めることができる。また、回収率とは、膜に供給された液量に対する透過液の量の割合であり、次の式で定義される。

【0025】

回収率 (%) = 透過液の量 / 供給液の量 × 100

本発明において、膜 a とは、被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない、実質的に逆浸透分離が可能な半透性の膜であって、その素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜がある。膜形態には中空系、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができる。代表的な逆浸透膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系の分離機能層を有する複合膜などがあげられる。これらのなかでも、酢酸セルロース系の非対称膜、ポリアミド系の複合膜に本発明の装置及び方法が有効である。

【0026】膜 a の使用圧力は、特に限定されるものではないが、好ましくは 50 kgf/cm<sup>2</sup> 以上、さらに好ましくは 80 kgf/cm<sup>2</sup> 以上で運転されるのが高い収率を得るためにも好ましい。従って、ここで使用される逆浸透膜は、海水淡水化や有機物回収などの高圧力条件で使用される膜が好ましく、より緻密な分離機能層を有し、高い耐圧性を有する膜であることが好ましい。

【0027】本発明において、膜 a の有すべき特性は、3.5% の食塩水、56 kgf/cm<sup>2</sup>、25℃、pH

6. 5で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上の分離性能を有する膜である。排除率が高いほど透過水中の塩素イオンの濃度が低くなるので好ましい。塩排除率が90%よりも小さいと透過液中の塩素イオンの量が多くなり透過液をそのまま飲料水や工業用水として使用することが困難である。

【0028】さらに膜aは、3.5%の食塩水、 $56 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の透過流束が $1.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以下、より好ましくは $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上、 $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以下であることが好ましい。 $1.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ を超える場合、膜の塩排除性能や耐圧性の低下を招き、また $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 未満では大きな膜面積が必要になり、膜のコスト高を招くことになり、高い回収率を得ることが困難となる。

【0029】本発明において、膜bとは、いわゆる低压逆浸透膜、およびルースRO膜が使用できる。

【0030】低压逆浸透膜とは、被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない、実質的に逆浸透膜分離が可能な半透性の膜であって、 $42 \text{ atm}$ までの耐圧性を有し、その実質的な使用圧力が $20 \text{ atm}$ 以下で、カン水淡水化、超純水製造などで使用される塩濃度の低い溶液を分離対象とした逆浸透膜である。

【0031】その素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜がある。膜形態には中空系、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができいずれも効果がある。代表的な逆浸透膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系、ポリビニルアルコール系の分離機能層を有する複合膜などがあげられる。これらのなかでも、ポリアミド系の複合膜に本発明の装置及び方法が有効である。

【0032】本発明において、低压逆浸透膜が有すべき特性は、 $1500 \text{ ppm}$ の食塩水、 $15 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の透過流束が $0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上、好ましくは $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上であることが好ましい。さらに、 $1500 \text{ ppm}$ の食塩水、 $15 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは98%以上で、かつ $1000 \text{ ppm}$ の硫酸マグネシウム水溶液、 $15 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは98%以上

の分離性能を有することが好ましい。さらに好ましくは、上記した排除性能を有し、かつ $500 \text{ ppm}$ の食塩水を $5 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の透過流束が $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上を有する、実質的に $10 \text{ atm}$ 以下の圧力で使用される膜がより好ましい。

【0033】ルースRO膜とは、分子量数百から数千程度以上の中～高分子量の分子や二価イオン、重金属イオンなどの多価イオンの排除性能は高いが、一価イオンや低分子量物質は透過する性質を持った膜であって、その素材にはポリアミド系、ポリビベラジニアミド系、ポリエステルアミド系、あるいは水溶性のビニルポリマーを架橋したものなどがよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜がある。膜形態には中空系、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができいずれも効果があるが、低压での運転のための造水量の大きさを考慮すると複合膜が好ましい。さらに好ましくはポリアミド系の複合膜であり、ビベラジンポリアミド系の複合膜などが透過水量、耐薬品性等の点からより適している。

【0034】本発明において、ルースRO膜が有すべき特性は、 $500 \text{ ppm}$ の食塩水、 $5 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の透過流束が $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上を有する膜が好ましく、さらに、 $500 \text{ ppm}$ の食塩水、 $5 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の塩排除率が80%以下、好ましくは60%以下で、かつ $1000 \text{ ppm}$ の硫酸マグネシウム水溶液、 $5 \text{ kg f/cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 6.5$ で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは98%以上の分離性能を有する膜であることが好ましい。

【0035】逆浸透膜エレメントは上記逆浸透膜を実際に使用するために形態化したものであり平膜は、スパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのエレメントに組み込んで、また中空系は束ねた上でエレメントに組み込んで使用することができるが、本発明はこれらの逆浸透膜エレメントの形態に左右されるものではない。

【0036】また、逆浸透膜モジュールユニットは上述の逆浸透膜エレメントを1～数本圧力容器の中に収めたモジュールを並列に配置したもので、その組合せ、本数、配列は目的に応じて任意に行なうことができる。

【0037】次に、図を用いて本発明の装置の構成を説明する。本発明において、逆浸透膜分離装置とは供給液の取水部分、前処理部分、逆浸透膜部分から少なくともなる。逆浸透膜部分は造水、濃縮、分離などの目的で被処理液を加圧下で逆浸透膜モジュールに供給し、透過液

と濃縮液に分離するための部分をいい、通常は逆浸透膜エレメントと耐圧容器からなる逆浸透膜モジュールを配列したユニット、加圧ポンプなどで構成される。該逆浸透膜部分に供給される被分離液は前処理部分で通常、殺菌剤、凝集剤、さらに還元剤、pH調整剤などの薬液添加と砂濾過、活性炭濾過、保安フィルターなどによる前処理(濁質成分の除去)が行なわれる。例えば、海水の脱塩の場合には、取水部分で海水を取込んだ後、沈殿池で粒子などを分離し、またここで殺菌剤を添加して殺菌を行なう。さらに、塩化鉄などの凝集剤を添加して砂濾過を行なう。ろ液は貯槽に貯められ、硫酸などでpHを調整した後高圧ポンプに送られる。この送液中に亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を添加して逆浸透膜素材を劣化させる原因となる殺菌剤を消去し、保安フィルターを透過した後、高圧ポンプで昇圧されて逆浸透モジュールに供給されることもしばしば行われる。ただし、これらの前処理は、用いる供給液の種類、用途に応じて適宜採用される。

【0038】図1は逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAに供給する場合の装置の図である。海水などの高濃度供給水はまず前処理部分で前処理を行なった後、一段目の逆浸透膜モジュールユニットBに供給される。逆浸透膜モジュールユニットBにはルースRO膜を用いるのが好ましく、一価イオンの排除率が低いので濃縮水と透過水との浸透圧差が少なくなり、その結果海水のような高濃度溶液においても比較的低压で運転することができる。一段目でスケール成分などの多価イオンおよび中～高分子量物質と一価のイオンおよび低分子量物質とに分離される。多価イオンが濃縮された濃縮水はそのまま放出され、スケール成分を含まない透過水が加圧されて二段目の逆浸透膜モジュールユニットAに供給される。逆浸透膜モジュールユニットAではスケール発生の恐れがないので、高回収率で分離を行なうことが可能となる。

【0039】ここで、ユニットBに続くユニットAにて高回収率運転を行なう方法について図2に示す。高い回収率を得るためには、逆浸透膜モジュールユニットAを多段に配置し、かつ前段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を次段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給する方法(以後、濃縮水昇圧法と記す)で行なうのが、膜のファウリング防止の観点から好ましい。前処理部分、一段目の逆浸透膜モジュールユニットBについては上記と同じである。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水はまず前段の逆浸透膜モジュールユニットAで通常の海水淡水化と同様の操作圧力(60atm程度)、および回収率(約40%)で運転し、真水を得る。次にその濃縮水を80atm以上に昇圧して次段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給し、さらにそこから真水を得て全回収率を60%程度にする。尚、ここで示した操作圧力および回収率は一例として示したものであり、こ

れに限定されるものではない。また逆浸透膜モジュールユニットAの前段と次段で用いる膜aは同じ膜を用いてもよいが、異なる特性の膜を用いる方がより好ましい。さらに逆浸透膜モジュールユニットAの段数も限定するものではないが、段数が多くなるとそれだけ昇圧のためのポンプが必要であることから、設備費および運転費用を考慮すると二段とするのが好ましい。またホウ素除去性能を向上させるため、逆浸透膜モジュールユニットAの供給水にアルカリを注入するための装置を設けて、供給水中のホウ酸が解離して陰イオンとなるpHに調整することもできる。この時のpHは9以上、さらに好ましくは9.5以上、11以下にするのが好ましい。このような高アルカリ条件で運転しても予めスケール成分が除去されているのでスケール生成の恐れは少ない。アルカリとしては水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムなどのアルカリ塩の濃厚水溶液を使用し、薬液注入ポンプにて逆浸透膜モジュールユニットBの透過水、すなわち逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に注入される。

【0040】図3は逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に混合した場合の装置の図である。まず前処理を行なった海水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAに供給され、そこで海水などの高濃度溶液から真水が分離される。濃縮水はそのまま逆浸透膜モジュールユニットBに供給してもかまわないが、高い回収率を得るために濃縮水昇圧法を用いるのが好ましい。その後、逆浸透膜モジュールユニットAの最終段の濃縮水は逆浸透膜モジュールユニットBに供給されるが、この際濃縮水自身が圧力を有しているので加圧する必要はない。逆浸透膜モジュールユニットBではさらにスケール成分を含む濃縮水と塩濃度が薄くスケール成分を含まない透過水に分離される。逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水はそのまま放出され、透過水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に戻して混合される。このとき、一段目の供給水のスケール成分濃度は逆浸透膜モジュールユニットBの透過水によって薄められるので逆浸透膜モジュールユニットAでは通常の40%よりも高い回収率で運転が可能となるのである。さらに、図3のケースでスケール防止剤を添加する場合にはスケール防止剤は膜bの供給水に添加するだけでよく、全体の供給水の量に比べて逆浸透膜モジュールユニットBの供給水の量は少なくなるのでトータルとしてのスケール防止剤の量は少なくてすむという利点がある。

【0041】図4は逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給する場合の装置の図である。まず前処理部分で前処理を行なった海水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAに供給され、海水などの高濃度溶液から真水が分離される。この一段目で通常の40%よりも高い回収率で運転する場合

には、濃縮水昇圧法が好適に用いられる。またこの際スケール防止剤を供給水に添加して、スケール生成を防止する。この逆浸透膜モジュールユニットAの透過水はいわゆる飲料水レベルの水質であり、スケール成分も除去されている。従って、二段目の逆浸透膜モジュールユニットBではスケール発生の恐れはないので高回収率で運転することが可能である。その場合の回収率としては80%以上、好ましくは90%以上であることが好ましい。また逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に戻して混合するのが好ましい。また、ここでは膜bのホウ素除去性能を向上させるため、逆浸透膜モジュールユニットBの供給水にアルカリを注入するための装置を設けて、供給水中のホウ酸が解離して陰イオンとなるpHに調整することが好ましい。この時のpHは9以上、さらに好ましくは9.5以上、11以下にするのが好ましい。このような高アルカリ条件で運転する場合もスケール発生の恐れは少ない。

【0042】もしまだ少量のスケールの生成が認められるなら、図5に示すように二段目の逆浸透膜モジュールユニットBの透過水をさらに三段目の逆浸透膜モジュールユニットBに供給して分離を行なうのが好ましく、この際アルカリは三段目の供給水に注入するのが好ましい。この場合、二段目の逆浸透膜モジュールユニットBにはルースRO膜を用いるのが好ましく、三段目の逆浸透膜モジュールユニットBには低圧逆浸透膜が好適に用いられる。ここでは少量のスケール成分となる二価イオンが二段目の逆浸透膜モジュールユニットBで除去されるので、三段目では高アルカリ条件で運転してもスケールの発生の恐れはない。さらにこの時、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を全て逆浸透膜モジュールユニットBに供給する必要はなく、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水の一部を逆浸透膜モジュールユニットBの透過水と、ホウ素の濃度が要求される濃度を上回らないよう混合する方が、逆浸透膜モジュールユニットBのエレメント本数を減らすことができるので好ましい。

【0043】また、本発明において逆浸透膜装置の供給液に添加するスケール防止剤とは溶液中の多価金属イオンなどのスケール成分と錯体を形成し、スケールの発生を抑制するもので、有機や無機のイオン性のポリマーあるいはモノマーが使用できる。イオン性のポリマーとしてはポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミンなどの合成ポリマーやカルボキシメチルセルロース、キトサン、アルギン酸などの天然高分子が使用できる。有機系のモノマーとしてはエチレンジアミン四酢酸などが使用できる。無機系スケール防止剤としてはポリリン酸塩などが使用できる。これらのスケール防止剤の中では入手のしやすさ、溶解性など操作のしやすさ、価格の点から特にポリアクリル酸系ポリマー、ポリリン酸塩、エチレンジアミン四酢酸(E

DTA)などが本発明において好適に用いられる。ポリリン酸塩とはヘキサメタリン酸ナトリウムを代表とする分子内に2個以上のリン原子を有し、アルカリ金属、アルカリ土類金属とリン酸原子などにより結合した重合無機リン酸系物質をいう。代表的なポリリン酸塩としては、ピロリン酸4ナトリウム、ピロリン酸2ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘプタポリリン酸ナトリウム、デカポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、およびこれらのカリウム塩などがあげられる。

【0044】また、これらスケール防止剤の添加濃度は供給液中の少なくともスケール成分を取込める量であれば充分であるが、費用や溶解にかかる時間などの操作性を考慮すると一般的には0.01~1000ppmであり、正確には供給水の水質に依存するが通常、海水の場合では0.1~100ppmが好ましく、さらに好ましくは1~50ppmである。添加量が0.01ppmよりも少ない場合にはスケールの発生を充分に抑制できないため、膜性能の劣化が起こる。また、1000ppm以上ではスケール防止剤自体が膜表面に吸着して造水量を低下させたり、水質を悪化させるため好ましくない。多量にスケール成分を含む供給液では数十~数百ppmの添加が必要な場合もある。

【0045】また、本発明の装置および分離方法の前処理部分には限外濾過膜を用いると、本発明の装置をより一層安定に運転することができるので好適に用いられる。限外濾過膜は例えば複数本の中空糸膜を束ねてなる中空糸膜モジュールとして用いられ、砂濾過との併用あるいは単独で使用される。また中空糸膜モジュールは装置の運転上中空糸膜表面の汚れを物理的洗浄手段によって除去しつつ、長期間使用可能な中空糸膜を用いることが必要である。物理的な洗浄手段としては、ろ過水の逆方向流水洗浄や空気によるエアフラッシングまたはスクラビング洗浄を用いることができる。

【0046】本発明で使用する中空糸膜モジュールとしては中空糸膜束の端部を接着剤で固めた後で切断により中空糸膜内部を開孔させてなる中空糸膜モジュールであり、特に構造は問わないが、物理洗浄の手段と組合せて最適形状を採用することができる。特に好ましくは、タンク形状の容器の中に、複数本の中空糸膜エレメントを装填した形状のモジュールが大容量化に適しており、最も好ましい。中空糸膜モジュールを構成する中空糸膜としては、多孔質の中空糸膜であれば特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、ポリアクリロニトリル、その他の材質を選定することができる。この中で特に好ましい中空糸膜素材としては、アクリロニトリルを少なくとも一成分とする重合体からなる中空糸膜が適当である。アクリロニトリル系重合体の中で最も好ましいものとしては、アクリロニトリルを少なくとも5

0モル%以上、好ましくは60モル%以上と、該アクリロニトリルに対して共重合性を有するビニル化合物一種または二種以上を50%以下、好ましくは0~40モル%とからなるアクリロニトリル系共重合体である。また、これらアクリロニトリル系重合体二種以上、さらに他の重合体との混合物でもよい。上記ビニル化合物としては、アクリロニトリルに対して共重合性を有する公知の化合物であれば良く、特に限定されないが、好ましい共重合成分としては、アクリル酸、イタコン酸、アクリルサ酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アルルスルホン酸ソーダ、p-オースチレンスルホン酸ソーダ等を例示することができる。

【0047】本発明の装置及び分離方法によって、逆浸透膜モジュールユニットAでは通常の回収率よりも高い回収率で運転することが可能であり、分離のコストを考えると回収率はできるだけ高い方が好ましい。本発明の分離方法では回収率を通常の40%を越える値にすることができ、さらにコストを低減するためには50%以上、より好ましくは60%の回収率で分離を行なうこと\*

\*が好ましい。

【0048】また、本発明の装置および分離方法は濃度の高い供給液の分離に適している。特に、溶質濃度が0.5%以上の溶液の分離に効果があり、海水の淡水化にも効果が大きい。

【0049】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

10 【0050】本発明に供した膜の特性を表1に示す。本発明ではこれら2種類の膜aと3種類の膜bについて、各々膜面積が7m<sup>2</sup>の膜エレメントを作製し、このエレメントを1~数本装填した圧力容器を1~数本並列に配置したものを逆浸透膜モジュールユニットとし、海水の淡水化を行なった。海水は瀬戸内海の海水を塩濃度3.5%に調整したものを用いた。また、ホウ素の定量はクルクミン吸光光度法で行なった。

【0051】

【表1】

表1. 本発明に係わる逆浸透膜の特性

	膜a-1	膜a-2	膜b-1	膜b-2	膜b-3
透過流量 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・日)	0.65	0.73	1.24	1.10	0.73
食塩排除率 (%)	99.6	99.7	53.5	99.5	99.4
硫酸マグネシウム 排除率(%)	99.9	99.9	99.0	99.7	99.6
評価条件	56atm 25℃ pH6.5 3.5%食塩 1000ppm硫酸マ グネシウム	56atm 25℃ pH6.5 3.5%食塩 1000ppm硫酸マ グネシウム	6atm 25℃ pH6.5 500ppm食塩 1000ppm硫酸マ グネシウム	15atm 25℃ pH6.5 1500ppm食塩 1000ppm硫酸マ グネシウム	5atm 25℃ pH6.5 500ppm食塩 1000ppm硫酸マ グネシウム

#### 実施例1

膜b-1および膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットを使用して図1に示す装置を作製した。この装置を用いて、まず前処理部分で塩濃度3.5%の海水を25℃、pH6.7に調整した後、中空糸限外濾過膜モジュールで処理した。その後、25kgf/cm<sup>2</sup>に昇圧して逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、塩濃度1.9%の透過水と塩濃度5.9%の濃縮水を得た。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水には微量の多価イオンを含んでいた。この透過水を90atmに昇圧して逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。供給水量に対する逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量の割合

は47%であり、透過水の塩濃度は266ppmであった。また、逆浸透膜モジュールユニットAの造水量は6.7m<sup>3</sup>/日であり、2000時間経過後も透過水量の低下は認められなかった。

【0052】実施例2

実施例1において、単段だったユニットAを2段に換えた。即ち、逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を、膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAに供給し、その濃縮水を昇圧して、膜a-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットAに供給する濃縮水昇圧法を用いる方法を図2の装置で行なった。膜a-1の操作圧力は52atmで、膜a-2は80atmで運転した。逆浸透

膜モジュールユニットAの回収率は前段、後段合せて63%であり、透過水の塩濃度は185ppmであった。また、逆浸透膜モジュールユニットAは前段、後段ともに1600時間経過後も透過水量の低下は認められなかった。

#### 【0053】実施例3

膜a-1および膜b-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットを使用して図3に示す装置を作製した。この装置を用いて、まず前処理部分で塩濃度3.5%の海水を25℃、pH6.7に調製した後、中空糸限外濾過膜モジュールで処理して供給水とした。その後、供給水と逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を混合し、90atmに昇圧して逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水は塩濃度5.6%であった。この濃縮水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10ppmの濃度になるように添加し、逆浸透膜モジュールユニットBに供給した。逆浸透膜モジュールユニットBでは塩濃度8.9%の濃縮水と塩濃度2.9%で多価イオン濃度の低い透過水が得られた。逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水は装置外に取りだし、透過水は逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に循環し混合した。供給する海水量に対する逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量の割合は60%であり、透過水の塩濃度は227ppmであった。また、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量は29.9m<sup>3</sup>/日であり、2000時間経過後も透過水量の低下は認められなかった。

#### 【0054】実施例4

実施例3において、単段だったユニットAに換えて、2段のユニットAとした。即ち、膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを前段に、膜a-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを後段とした濃縮水昇圧法を用いて行なった。従ってユニット構成は|A(濃縮水)→A(濃縮水)→B|となった。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を供給水に戻して混合し、60atmに昇圧して前段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。前段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水は90atmに昇圧して、後段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。後段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水の塩濃度は6.3%であった。この濃縮水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10ppmの濃度になるように添加し、逆浸透膜モジュールユニットBに供給した。逆浸透膜モジュールユニットBでは塩濃度9.2%の濃縮水と塩濃度3.6%で多価イオン濃度の低い透過水が得られた。逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水は装置外に取りだし、透過水は前段の逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に循環し混合した。供給する海水量に対する逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量の割合は、前段、後段合せて64%であり、透過水の塩濃度は197ppmであった。また、前段および後段

の逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量は、1600時間経過後も低下は認められなかった。

#### 【0055】比較例1

実施例1の膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを使用して、これに凝集砂濾過処理を行なった海水(塩濃度3.5%)を供給して90atmで分離を行なった。供給水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10ppmの濃度になるように添加し、供給する海水の量に対する透過水量の割合を60%として運転を行なったところ、透過水の塩素イオン濃度は306ppmであった。また、透過水量は21.7m<sup>3</sup>/日であり、2000時間経過後には透過水量は19.3m<sup>3</sup>/日と11%低下した。

#### 【0056】実施例5

膜a-1および膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットを使用して図4に示す装置を作製した。この装置を用いて、まず前処理部分で塩濃度3.5%の海水を25℃、pH6.7に調製した後、中空糸限外濾過膜モジュールで処理し供給水とした。その後、63atmに昇圧して、逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。逆浸透膜モジュールユニットAの回収率は43%であり、透過水の塩濃度は116ppmであった。またホウ素の濃度は供給水が4.5ppmに対し、透過水は1.3ppmであった。この透過水にアルカリを注入してpH10とした後、逆浸透膜モジュールユニットBに供給した。この操作圧力は18atmであり、逆浸透膜モジュールユニットBの回収率を90%とし、この濃縮水はpHを中性に戻した後、逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に混合した。海水の供給量に対する逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は40%となるようにした。透過水の塩濃度は5ppmであり、ホウ素の濃度は0.12ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

#### 【0057】実施例6

実施例5において、膜b-2のかわりに膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBを使用して同様の運転を行なった。逆浸透膜モジュールユニットBの操作圧力は8atmであり、回収率は実施例5と同じとした。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水の塩濃度は5ppmであり、ホウ素の濃度は0.13ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

#### 【0058】実施例7

実施例5において、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を6atmに昇圧して膜b-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットB(前段)に供給した。この回収率は90%とし、透過水の塩濃度は57ppm、ホウ素の濃度は0.88ppmであった。この透過水にアルカリを注入してpH10とした後、膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットB(後段)に供給した(図5に示す装置を作製)。この操作圧力は17atmであり、後段

の逆浸透膜モジュールユニットBの回収率を90%とし、海水の供給量に対する後段の逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は37%となるようにした。後段の透過水の塩濃度は3ppmであり、ホウ素の濃度は0.09ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。また、膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量は600時間経過後も全く低下は認められなかった。

#### 【0059】実施例8

実施例7において、単段だったユニットAに換えて、2段のユニットAとした。即ち、膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを前段に、膜a-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを後段とした濃縮水昇圧法を用いて行なった。従ってユニット構成は「A(濃縮水)→A→B→B」となった。前段の逆浸透膜モジュールユニットAの操作圧力は60atmとし、その濃縮水は90atmに昇圧して後段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。最終的に海水の供給量に対する膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は50%となるようにした。膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水の塩濃度は4ppmであり、ホウ素の濃度は0.11ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。また、膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量は600時間経過後も全く低下は認められなかった。

#### 【0060】実施例9

実施例8において、膜b-2のかわりに膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBを使用して同様の運転を行なった。膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの操作圧力は8atmであり、回収率は90%とした。最終的に海水の供給量に対する膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は50%となるようにした。膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水の塩濃度は4ppmであり、ホウ素の濃度は0.12ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

#### 【0061】実施例10

実施例5において、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水の70%を逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、残りの30%は逆浸透膜モジュールユニットBの透過水と混合した。海水に対する回収率は40%となるようにした。混合後の水の塩濃度は17ppmであり、ホウ素の濃度は0.18ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

#### 【0062】比較例2

実施例1の膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを使用して、これに凝集砂濾過処理を行なった海水(塩濃度3.5%)を供給して63atmで分離を行な

った。供給水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10ppmの濃度になるように添加し、供給する海水の量に対する透過水量の割合を42%として運転を行なったところ、透過水の塩素イオン濃度は306ppmであり、ホウ素の濃度は1.3ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を上回った。

#### 【0063】比較例3

比較例2において、供給水にアルカリを注入してpHを9に調整した。その結果、二価陽イオンの水酸化物が多量に析出して、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量が急激に大きく低下して、運転不可能となった。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明により、高濃度溶液、特に海水から高い収率、少ないエネルギーで、より安価に、かつホウ素濃度を十分除去した低濃度溶液を安定に得ることができる装置および分離方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 ユニット構成「B→A」がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例1)

【図2】 ユニット構成「B→A(濃縮水)→A」である場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例2)

【図3】 スケール防止手段を有するユニット構成「A(濃縮水)→B」がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例3)

【図4】 アルカリ注入を有するユニット構成「A→B」がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例5)

【図5】 アルカリ注入を有するユニット構成「A→B→B」がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例7)

#### 【符号の説明】

- 1：高濃度溶液(例：海水)
- 2：前処理部分
- 3：加圧ポンプ
- 4：膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットA
- 5：膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水
- 6：膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAの透過水
- 7：膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットB
- 8：膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水
- 9：膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水
- 10：スケール防止剤添加手段
- 11：アルカリ注入手段

【図 1】

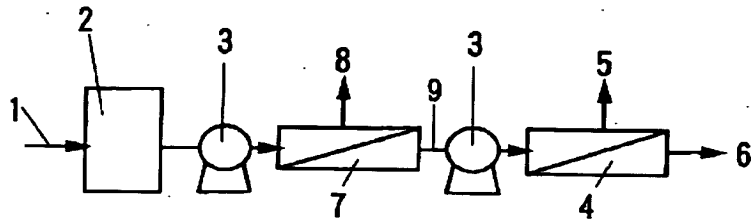


図 1

【図 2】

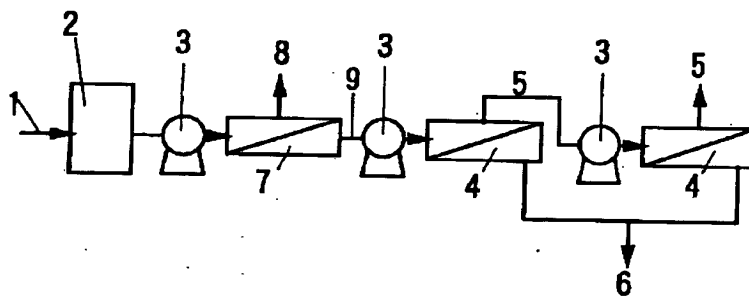


図2

【図 3】

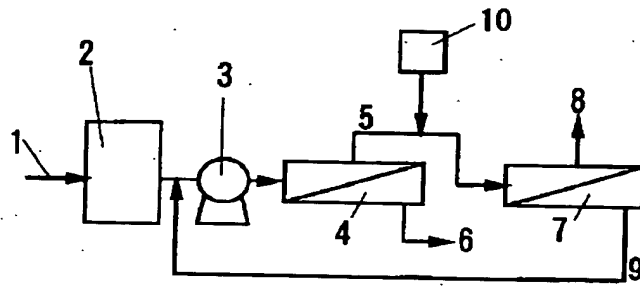


図3

【図 4】

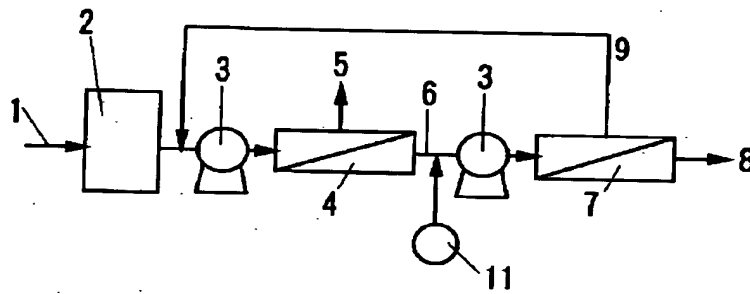


図4

【図 5】

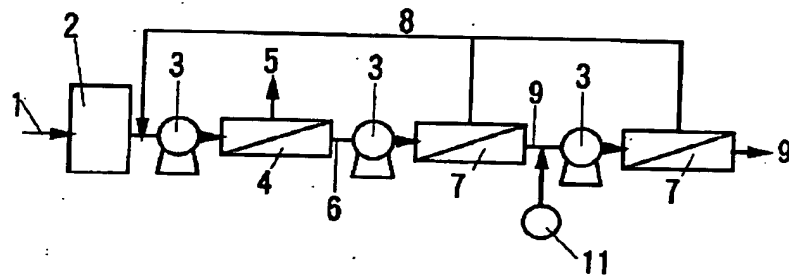


図5

フロントページの続き

(72)発明者 池田 敏裕  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

(72)発明者 栗原 優  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株  
式会社滋賀事業場内